

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017478

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl.

C07D487/22
A61L 9/01
B01J 20/22

(21)Application number : 03-315316

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 02.11.1991

(72)Inventor : HASHIMOTO NAOTO
FUJITANI TOSHIHIKO

(30)Priority

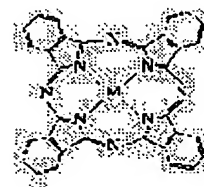
Priority number : 02300527 Priority date : 05.11.1990 Priority country : JP

(54) NEW PHTHALOCYANINE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND POLYMER SUBSTANCE CONTAINING THE SAME DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new compound having high deodorizing action on a bad smell, moldable together with a polymer substance to give a molded article having excellently deodorizing property.

CONSTITUTION: A compound shown by formula I [Pc is phthalocyanine ring; M is H or metal; MPc is group shown by formula II; A is secondary or tertiary nitrogen or 2-18C alkylene which may be interrupted with O, cycloalkyl or phenyl; Y is NRR7 (R and R7 are H, 1-4C alkyl or NRR7 is 5-to 6-membered saturated nitrogen-containing aromatic ring)] such as iron-phthalocyanine-tetra(N-6-aminohexyl)carboxamide. The compound shown by formula I, for example, is obtained by reacting a phthalocyanine-carboxamide shown by formula III with an amine shown by formula NH2-A-Y.



II



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-17478

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 7 D 487/22 | | 7019-4C | | |
| A 6 1 L 9/01 | K | 7108-4C | | |
| B 0 1 J 20/22 | A | 8516-4G | | |

審査請求 未請求 請求項の数7(全10頁)

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-315316 | (71) 出願人 | 000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)11月2日 | (72) 発明者 | 橋本 直人 大阪府吹田市津雲台4丁目4番15号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平2-300527 | (72) 発明者 | 藤谷 敏彦 茨城県つくば市松代3丁目12番地の1 武田松代レジデンス501号 |
| (32) 優先日 | 平2(1990)11月5日 | (74) 代理人 | 弁理士 森岡 博 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 新規フタロシアニン誘導体、その製造法、およびこれを含有する高分子物質

(57) 【要約】

【構成】本発明のフタロシアニン誘導体は、式：

$$MPc-(CONH-A-Y)_n$$

【式中、Pcはフタロシアニン環；Mは水素原子または金属原子、Aは1～3個の二級または三級窒素原子、酸素原子、シクロアルキル基あるいはフェニル基で中断されていてもよい炭素数1～18のアルキレン；Yは-NRR'または-OH基】で表される。また、本発明は、このフタロシアニン誘導体の製造法、およびこれを含む消臭性組成物も提供する。

【効果】本発明の新規フタロシアニン誘導体は各種の高分子物質に容易に担持または保持することができ、フタロシアニン誘導体自身の酸化触媒能により、酸性および塩基性のいずれの臭気に対しても実用的な消臭能を示す。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】式：



【式中、Pcはフタロシアニン環；Mは水素原子または金属原子、Aは1～3個の二級もしくは三級窒素原子、酸素原子、シクロヘキシル基またはフェニル基で中断されていてもよい炭素数2～18のアルキレン基；Yは-NRR'（RおよびR'は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、あるいは-NRR'が5～6環の飽和窒素芳香環を示す。）または-OH基；nは1～8の整数を意味する】で表されるフタロシアニン誘導体。

【請求項2】式：



【式中、Pc、Mおよびnは前記に同じ】で表されるフタロシアニン-カルボキサミドと、式：



【式中、AおよびYは前記に同じ】で表されるアミン類とを反応させることを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン誘導体の製造法。

【請求項3】請求項1記載のフタロシアニン誘導体と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物。

【請求項4】請求項1記載のフタロシアニン誘導体を担持した高分子物質。

【請求項5】請求項3記載の消臭性組成物を含有する高分子物質。

【請求項6】高分子物質がポリウレタンである請求項4または5記載の高分子物質。

【請求項7】請求項4、5または6記載の高分子物質からなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規フタロシアニン誘導体、その製造法、該フタロシアニン誘導体を含有する消臭性組成物および消臭性高分子物質に関する。本発明のフタロシアニン誘導体は悪臭に対して高い消臭性を有し、種々の高分子物質と共に成形され優れた消臭性を有する成形体を与える。

【0002】

【従来の技術】フタロシアニン（MPC）は、葉緑体中に含まれているポルフィリン化合物などとも近縁のアザアヌレン化合物であり、その誘導体は顔料として用いられている。また近年、電子・電気・光機能性分子（化合物）としても注目されており、またその誘導体中には金属錯体触媒として種々の反応に用いられているものがある。

【0003】特に、フタロシアニンの酸化触媒作用やカタラーゼ様作用は硫化水素、メルカプタン類あるいはアルデヒドなど各種臭気成分の消臭に用いられている。このような消臭作用を発揮させるにあたってはフタロシア

2

ニンと臭気を含む大気との接触の効率化をはかる必要がある。

【0004】また、消臭性の材料を衣料品などの製品にする必要からフタロシアニンを種々の高分子マトリックスに担持させることが有利と考えられ、消臭繊維（化学42巻5号（1987））、消臭性ポリウレタンフォーム（特開昭63-54453号）、あるいは金属（鉄）-フタロシアニン誘導体をポリ（2-ビニルピリジーン-スチレン）共重合体、またはポリウレタンに共有結合させたポリマー（増田直巳ら、日本化学会第58春季年会要旨集（1989））などが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしこれらの場合、用いられるフタロシアニン誘導体は金属（例：鉄）-フタロシアニン-オクタないしテトラカルボン酸であるため、それらと複合、あるいはそれらを担持する高分子マトリックスは、中性ないし塩基性のものに限られる。

【0006】このため、従来のフタロシアニン担持高分子消臭材は、硫化水素などの酸性臭気に対しては有効性が認められるものの、アンモニアやトリメチルアミンなどの塩基性臭気に対してはわずかにフタロシアニン誘導体自身のカルボキシル基による中和消臭能が存在するだけであり、十分な効果は得られていない。また、同じ酸性臭気であっても硫化水素に対してはかなりの消臭活性を示すが、メチルメルカプタンに対する消臭活性はかなり低い。

【0007】さらに、フタロシアニン誘導体の消臭能力は湿潤な環境下では良好であっても、通常の大気程度の乾燥状態ではかなり低下する。

【0008】本発明の目的は各種の高分子物質に、特に、酸性基を有する高分子物質に容易に担持または保持することができる新規フタロシアニン誘導体およびその製造法を提供することにある。

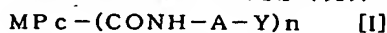
【0009】本発明のフタロシアニン誘導体は、その酸化触媒能により、硫化水素、メルカプタン類などの酸性（硫黄系）臭気の消臭を行うことを可能ならしめる。更に、酸性基を有する高分子物質との複合物として、アンモニアなどの塩基性臭気に対しても実用的な消臭能を有する消臭組成物を提供する。

【0010】また、本発明の他の目的は通常の大気程度の乾燥状態でも優れた消臭活性を有する組成物を提供するものである。

【0011】本発明のさらに他の目的は、前記の新規フタロシアニン誘導体あるいは消臭性組成物を含む系、ウレタンフォームなどの成形物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、式：



【式中、Pcはフタロシアニン環；Mは水素原子または金属原子、Aは1～3個の二級または三級窒素原子、酸

3

素原子、シクロヘキシル基あるいはフェニル基で中断されていてもよい炭素数2~18のアルキレン; Yは-NRR' (RおよびR'は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、あるいは-NRR'が5~6環の飽和含窒素芳香環を示す。) または-OH基; nは1~8の整数を意味する] で表されるフタロシアニン誘導体およびその製造法を提供するものである。

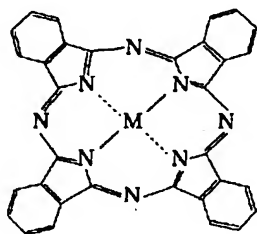
【0013】 (a) 新規フタロシアニン誘導体

本発明のフタロシアニン誘導体は式 [I] :

MPc-(CONH-A-Y)_n

[式中、M、Pc、A、Yおよびnは前記と同じ。] にて示される。式中、MPcはフタロシアニン環(Pc)の中心に水素原子または金属原子Mが結合した下式:

【化1】



のフタロシアニン化合物を意味する。

【0014】 金属Mとしては種々のものが用いられてよいが、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、V、Mnなどが好ましく、特にFe、Cuが好ましい。

【0015】 -(CONH-A-Y)_n基はフタロシアニンのベンゼン環に結合したカルボキサミド基を示す。

【0016】 Aは1~3個の二級もしくは三級窒素原子、酸素原子、シクロヘキシル基またはフェニル基で中断されていてもよい炭素数2~18のアルキレンを表す。

【0017】 該アルキレンは分枝していてもよく、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、オクタデシレン、メチルエチレン、メチルプロピレン、2, 2-ジメチルエチレン、エチルエチレンなどが挙げられる。

【0018】 このようなAは式

-(CH₂)_m- [mは2~18の整数を示す。]

で表される。mは好ましくは2~10、更に好ましくは、3~6である。

【0019】 また、Aは、上式のアルキレン基を構成するメチレン基が任意の位置で、二級もしくは三級窒素原子、酸素原子、シクロヘキシル基またはフェニル基で中断されている基であってもよい。このようなAは、1~5個の中断する基をアルキレン基中に有するものが好ましい。更に好ましくは、1~2個の中断する基を有するものである。これは式

4

-(CH₂)_p-X¹-(CH₂)_q-X²-(CH₂)_r-

[式中、p、qおよびrは(p+q+r)=2~18の整数を示し、X¹およびX²はそれぞれ二級または三級窒素原子、酸素原子、シクロヘキシル基またはフェニル基を示す。また、X¹およびX²の一方は単結合であってもよい。] で表される。

【0020】 p、qおよびrは、好ましくは、(p+q+r)=2~10の範囲、更に好ましくは2~6の範囲である。また、p、qおよびrそれぞれについては、好ましくは、0または2以上の整数であり、q=0の場合には、X²が単結合であるのが好ましい。

【0021】 X¹およびX²は、両者同一または異なっており、二級または三級窒素原子、酸素原子、シクロヘキシル基またはフェニル基である。好ましくは、X¹=X²またはX²が単結合のものである。

【0022】 Yは、-NRR' (RおよびR'は、それぞれ水素原子または炭素数1~4のアルキル基、シクロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基を示し、あるいは-NRR'が5~6環の飽和含窒素芳香環を示す。) または-OH基である。

【0023】 RおよびR'で表される炭素数1~4のアルキル基としては、直鎖状または分枝状のものであり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル基などが挙げられる。

【0024】 該5~6環の飽和含窒素芳香環はピロリジノ基またはピペリジノ基である。

【0025】 式 [I] において-CONH-A-Yで表される基としては、代表的には、脂肪族ジアミン類から得られる基、ポリアミン類から得られる基、酸素原子を有するジアミン類から得られる基、シクロヘキシル基またはフェニル基を有するジアミン類から得られる基、末端ヒドロキシル基を有するアミン類から得られる基などが挙げられる。

【0026】 該脂肪族ジアミン類から得られる基としては、N-(2-アミノエチル)カルバモイル、N-(3-アミノプロピル)カルバモイル、N-(2-アミノプロピル)カルバモイル、N-(4-アミノブチル)カルバモイル、N-(5-アミノペンチル)カルバモイル、N-(6-アミノヘキシル)カルバモイル、N-(7-アミノヘプチル)カルバモイル、N-(8-アミノオクチル)カルバモイル、N-(9-アミノノニル)カルバモイル、N-(10-アミノデシル)カルバモイル、N-(11-アミノウンデシル)カルバモイル、N-(12-アミノドデシル)カルバモイル、N-(2-アミノ-2, 2-ジメチルエチル)カルバモイル、N-(5-アミノ-4, 4-ジメチルペンチル)カルバモイル、N-(3-アミノ-2, 2-ジメチルプロピル)カルバモイル、N-(5-アミノ-4-メチルペンチル)カルバモイル、N-(6-アミノ-3, 5, 5-トリメチルヘキシル)カルバモイル、N-(3-メチルアミノプロピ

5

ル) カルバモイル、N-(2-エチルアミノエチル) カルバモイル、N-(2-ジメチルアミノエチル) カルバモイル、N-(2-(2-ヒドロキシエチル) アミノエチル) カルバモイル、N-(4-(ジエチルアミノ-1-メチルブチル) カルバモイル、N-(2-ジメチルアミノエチル) カルバモイル、N-(2-ジエチルアミノエチル) カルバモイル、N-(2-イソプロピルアミノエチル) カルバモイル、N-(3-イソプロピルアミノプロピル) カルバモイル、N-(2-ジイソプロピルアミノエチル) カルバモイル、N-(3-ジメチルアミノプロピル) カルバモイル、N-(3-ジエチルアミノプロピル) カルバモイル、N-(3-ジブチルアミノプロピル) カルバモイル、N-(2-シクロヘキシルアミノエチル) カルバモイル、N-(2-ベンジルアミノエチル) カルバモイル、N-(2-フェニルアミノエチル) カルバモイル、N-(4-メチルピペラジノ) カルバモイル、N-(3-メチルピペラジノ) カルバモイル、ホモピペラジニルカルボニル、N-(2-ピロリジノエチル) カルバモイルなどが挙げられる。

【0027】このような基は次式
 $\text{-CONH-(CH}_2\text{)-NRR'}$ [m, RおよびR'は前記と同じ。]

で表される。m, RおよびR'の好ましい態様も前記と同じである。

【0028】また、上記例示のうち、好ましいものとしては、N-(2-アミノエチル) カルバモイル、N-(3-アミノプロピル) カルバモイルおよびN-(6-アミノヘキシル) カルバモイルが挙げられる。

【0029】該ポリアミン類から得られる基としては、N-(5-アミノ-3-アザベンチル) カルバモイル、N-(7-アミノ-4-アザヘプチル) カルバモイル、N-(7-アミノ-4-アザ-4-メチルヘプチル) カルバモイル、N-(8-アミノ-3,6-ジアザオクチル) カルバモイル、N-(11-アミノ-3,6,9-トリアザウンデシル) カルバモイル、N-(9-アミノ-3,7-ジアザノニル) カルバモイル、N-(12-アミノ-4,9-ジアザドデシル) カルバモイル、N-(2-(1-ピペラジニル) エチル) カルバモイル、N-(3-(4-(3-アミノプロピル) ピペラジニル) プロピル) カルバモイルなどが挙げられる。

【0030】このうち、1~2個の窒素原子で中断されたものは、次式
 $\text{-CONH-(CH}_2\text{)-N(R'')-(CH}_2\text{)-(N-R''')-(CH}_2\text{)-NRR'}$

* [式中、p, q, r, RおよびR'は前記と同じ。R''およびR'''は水素、メチル基またはエチル基を示す。また、-(N-R''')-は、これに代えて単結合であってもよい。] で表される。p, q, r, RおよびR'などの好ましい態様は前記と同じである。

【0031】該R''およびR'''のうち、好ましいものは、水素またはメチル基であり、最も好ましいものは水素である。

【0032】上記例示のうち好ましいものとしては、N-(5-アミノ-3-アザベンチル) カルバモイルおよびN-(8-アミノ-3,6-ジアザオクチル) カルバモイルが挙げられる。

【0033】酸素原子を有するジアミン類から得られる基としては、N-(8-アミノ-3,6-ジオキサオクチル) カルバモイル、N-(13-アミノ-4,7,10-トリオキサトリデシル) カルバモイル、N-(7-アミノ-4-オキサヘプチル) カルバモイル、N-(ω-ヒドロキシ-ポリオキシエチレンオキシエチル) カルバモイルなどが挙げられる。

【0034】このうち、1~2個の酸素原子で中断されたものは、次式

$\text{-CONH-(CH}_2\text{)-O-(CH}_2\text{)-O-(CH}_2\text{)-NRR'}$

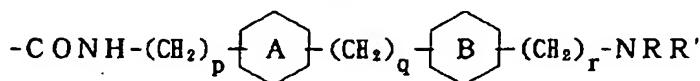
[式中、p, q, r, RおよびR'は前記と同じ。また、-O-の一方は単結合であってもよい。] で表される。p, q, r, RおよびR'などの好ましい態様は前記と同じである。

【0035】該シクロヘキシル基またはフェニル基を有するジアミン類から得られる基としては、N-(3-または4-アミノシクロヘキシル) カルバモイル基、N-(3-または4-アミノメチルシクロヘキシルメチル) カルバモイル基、N-(3-または4-アミノメチルベンジル) カルバモイル基、N-(4-(4-アミノシクロヘキシルメチル) シクロヘキシル) カルバモイル基などが挙げられる。

【0036】このうち、好ましくは、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,3-シクロヘキシル基または1,4-シクロヘキシル基で中断されているものである。中でも、1,3-フェニレン基または1,3-シクロヘキシル基で中断されているものが好ましく。特に、1,3-フェニレン基で中断されたものがよい。

【0037】この1~2個の基で中断された基は、下式:

[化2]



[式中、p, q, r, RおよびR'は前記と同じ。環A および環Bは1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン

7

基、1,3-シクロヘキシル基または1,4-シクロヘキシル基を示す。また、環Bはこれに代えて単結合であってもよい。]で表される。p, q, r, RおよびR'などの好ましい態様は前記と同じである。

【0038】つぎに末端ヒドロキシル基を有するアミン類から得られる基は、前記した末端アミノ基を有する基の説明で示したAに対応するものである。これは式 -CONH-A-OH [Aは前記と同じ。]で表される。

【0039】具体的には、N-(2-ヒドロキシエチル)カルバモイル、N-(6-ヒドロキシ-4-アザヘキシル)カルバモイル、N-(3-ヒドロキシプロピル)カルバモイル、N-(2-ヒドロキシプロピル)カルバモイル、N-(5-ヒドロキシベンチル)カルバモイル基などが挙げられる。

【0040】また、nは1~8であってモノまたは多価カルボン酸の形態であってよい。各ベンゼン環上のカルボキサミド基の位置、数は特に限定されず異性体の混合物が使用されてよい。また、結合カルボキサミド基の数が異なる化合物の混合物であってもよい。n=4または8のものが、製造も容易で実用的には有利である。

【0041】(b)新規フタロシアニン誘導体の製造法 該フタロシアニン誘導体は、対応カルボン酸およびその活性誘導体(例えばエステル、酸クロリドなど)と $\text{H}_2\text{N-A-Y}$ (式 [III]) との反応によっても製造することもできるが、工程が長くなり、また不均一反応になりやすく、操作性もよくない。

【0042】前記式 [I] のフタロシアニン誘導体は式：



[式中、Pc、Mおよびnは前記と同じ]で表される対応金属フタロシアニンカルボキサミドと、式：



[式中、AおよびYは前記と同じ]で表されるアミン化合物とを反応させることにより容易に製造できる。化合物 [II] と [III] とは当量を反応させればよい。

【0043】(b-1)フタロシアニンカルボキサミド誘導体

本発明の式 [I] の化合物の原料である式 [II] のフタロシアニンカルボキサミド誘導体の具体例としては、金属-フタロシアニン-モノカルボキサミド、金属-フタロシアニン-ジカルボキサミド、金属-フタロシアニン-テトラカルボキサミド、金属-フタロシアニン-オクタカルボキサミドなどが挙げられる。これら金属フタロシアニン-カルボキサミド誘導体はそれ自体公知の化合物であり、公知の方法またはこれと類似の方法により得られる(例えば、H. Shirai, et al., Makromol. Chem., 178, 1889 ('77)参照)。

【0044】即ち、公知の方法により、フタル酸誘導体、トリメリット酸誘導体、ピロメリット酸誘導体など

8

と尿素とを、触媒の存在下に対応金属塩と加熱することにより得ることができる。得られた反応生成物はメタノールなどの有機溶媒および酸水溶液(例：希塩酸)ついで水で洗い、不溶物を濾取すると、粗製のフタロシアニン-カルボキサミドが得られる。この生成物はさらに精製してもよいが、直ちに式 [III] のアミン類と反応して式 [I] の目的物を得ることができる。

【0045】(b-2)アミン類

本発明において用いられる式 [III] のアミン類としては、前記したAおよびYの定義に対応するアミン類が使用される。

【0046】具体的に示せば、脂肪族ジアミン類(例：エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2,2-ジメチルアミノエチルアミン、2,2-ジエチルアミノエチルアミン等)、シクロアルキル基ないしフェニル基を含むジアミン類(例：1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、m-キシリレンジアミン等)、ポリアミン類(例：ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、N,N-ビス(アミノプロピル)メチルアミン等)、ヒドロキシアルキルアミン類(例：エタノールアミン、ω-アミノ-ポリエチレングリコール等)などがあげられる。

【0047】(b-3)フタロシアニン誘導体の製造条件

これらアミン類の使用量は、原料フタロシアニンカルボキサミド類のカルボキサミド基1モル当量当たり1~100倍モル、さらに好ましくは5~20倍モルである。反応温度は約140℃~約200℃、好ましくは約150℃~約180℃である。この温度で反応の進行は速やかであるが、反応の完結を期するため、0.5~5時間、さらに好ましくは1~3時間加熱するのがよい。

【0048】反応温度より低沸点のアミン類(例：エチレンジアミン)と反応を行う場合は、それらアミン類の還流下あるいは加圧下(密閉容器中)に行ってよいが、また高沸点溶媒(例：ニトロベンゼン、ナフタリン、デカリン、エチレングリコールモノあるいはジ低級アルキルエーテル、ジエチレングリコールモノあるいはジ低級アルキルエーテルなど)中、還流条件下に実施してもよい。

【0049】反応終了後、水、メタノール、エタノールなどで洗浄して過剰のアミン類を除き、残留物を酸水溶液に溶かし塩基性にして沈澱させる(再沈澱)か、あるいは酸(例：酢酸などの有機酸、または塩酸、硫酸などの無機酸)の塩としたのち、洗浄し再結晶など公知の方法により精製したのち、濾過、遠心分離などの公知の手段により採取することにより目的物を得てもよい。

【0050】(c)水難溶性金属水酸化物

水難溶性金属水酸化物は、中性付近で水難溶性であるの

が好ましい。具体的には、25℃において、100mlの水に溶解する量が5mg以下、好ましくは1mg以下、更に好ましくは0.5mg以下の水難溶性金属水酸化物である。

【0051】このような金属水酸化物としては、Al、Cu、Fe、Mn、Cr、Niなどの二価以上の金属の水酸化物が挙げられるがAl、Cuの水酸化物が好ましく、比表面積の大きなものが特に好ましい。

【0052】(d) フタロシアニン誘導体と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物

前記のフタロシアニン誘導体と水難溶性金属水酸化物とを単に混合するだけで、フタロシアニン誘導体と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物が得られる。また、水難溶性金属水酸化物の製造時に、該フタロシアニン誘導体を混在させておくことによっても該消臭性組成物を得ることができる。

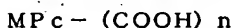
【0053】この組成物における各成分配合割合は、0.01～10重量%のフタロシアニン誘導体および99.99～90重量%の水難溶性金属水酸化物である。好ましくは、0.1～5重量%のフタロシアニン誘導体および99.9～95重量%の水難溶性金属水酸化物である。

【0054】(e) フタロシアニン-カルボン酸化合物含有消臭性組成物

前記したフタロシアニン誘導体である式 [I] :



[M, Pc, A, Yおよびnは前記と同じ] で表される化合物に加えて式、[IV] :



[式中、M, Pcおよびnは前記と同じ] で表されるフタロシアニン-カルボン酸化合物またはその塩を併用してもよい。このフタロシアニン-カルボン酸化合物自体は公知であり、公知の手法によって得ることができる。なかでも、n=4または8のものは製造も容易であり、実用上有利である。

【0055】また、化合物 [IV] の塩としては、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）の塩が挙げられる。

【0056】また、この時の配合割合は、化合物 [I] : [IV] が重量比で1:10～10:1の割合である。

【0057】このような混合組成物は、塩基性の臭気に対しても、より有効な消臭活性を有する可能性がある。

【0058】また、前記したフタロシアニン誘導体と水難溶性金属水酸化物とを含有する消臭性組成物にも、式 [IV] のフタロシアニン-カルボン酸化合物またはその塩を併用してもよい。

【0059】この時の配合割合は、上記の化合物 [I] と [IV] の配合比に対応するものであり、この混合組成物も塩基性の臭気に対しても、より有効な消臭活性を有する可能性がある。

【0060】(f) 新規フタロシアニン誘導体またはそれを含有する消臭性組成物担持高分子物質

このようにして得られた本発明のフタロシアニン誘導体 [I] およびそれを含有する消臭性組成物は、それ自身で硫化水素、メルカプタンなどの酸性臭気に対し消臭活性を示すが、塩基性臭気に対してはほとんど効果が無い。このため塩基性臭気の消臭に有効な酸性基を保有する高分子物質ないしその成形体に担持させることにより、酸性および塩基性の両臭気にも有効で成形性にも優れた消臭剤を得ることができる。

【0061】該高分子物質およびその成形体としては、特に限定されるものではない。塩基性基を有する高分子物質、中性基を有する高分子物質および酸性基を有する高分子物質のいずれも用いることができる。特に、従来は困難であった酸性基を有する高分子物質にも適用可能な点が特徴である。通常、成形材料として使用されているものであれば、分子量などに限定されず、使用可能である。

【0062】具体的な酸性基を有する高分子物質としては、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリルおよび/またはポリアクリルアミドとポリアクリル酸とのコポリマー、アルギン酸、ポリグルタミン酸(αまたはγ)、スルホン化ポリスチレン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルキトサンなどが挙げられる。

【0063】中性基を有する高分子物質としては、ポリウレタン（特に、成形体としてのポリウレタンフォーム）、ポリビニルアルコール等が挙げられる。また、塩基性基を有する高分子物質としては、キトサンなどが挙げられる。

【0064】フタロシアニン誘導体を高分子物質、またはその成形体に担持させるには、これらにフタロシアニン誘導体を単に吸着させるのみでもよいが、化学的に結合させてもよい。

【0065】これら高分子物質あるいはその成形体に本発明のフタロシアニン誘導体を担持させるには、適当な溶媒中（水単独、水と混和する溶剤と水との混合物あるいは溶剤単独）に該フタロシアニン誘導体を溶解ないし部分的に溶解させ、これに該高分子物質の溶液または分散液を加えるか、その成形体を浸漬することにより行うことができる。

【0066】このとき使用される溶剤としては、DMF、DMSO、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ピリジンなどが挙げられる。

【0067】また、高分子物質に担持または含有させるフタロシアニン誘導体やそれを含む消臭組成物の量は、高分子物質も含めた全体に対して、0.01～10重量%、好ましくは0.5～7重量%の範囲である。

【0068】例えば、高分子物質がアルギン酸の場合

導体あるいはその溶液、分散液を加え、極き混ぜればよい。また高分子物質がポリアクリルロニトリル/ポリアクリル酸コポリマー繊維である場合には、該フタロシアニン誘導体を希酢酸に溶かした液に該繊維を浸け適宜攪拌するのがよい。

【0069】前記の場合、単に浸漬するだけでもきわめて耐洗滌性の高い着色繊維（主にフタロシアニン誘導体の着色に由来する）が得られるが、さらに堅牢性の向上をはかるため、化学的に結合させてもよい。そのためには、上記混合物中に適当な縮合剤として、アミド（またはペプチド）結合形成用の縮合剤（例：カルボジイミド類、カルボニルイミダゾール類、およびクロロギ酸エステル類と脱酸剤（例：トリエチルアミンなど）の組み合わせなど）を加えるのがよい。その際、反応促進剤として4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、DBN、DBUあるいはピリジン、トリエチルアミンなどを添加すると好結果が得られることが多い。

【0070】この場合、フタロシアニン誘導体またはそれを含む消臭性組成物の量は全体に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%の範囲である。

【0071】また、該高分子物質がポリアクリル酸の場合、それ自体公知の方法により、これをチオニルクロリドあるいは無水酢酸で処理し、該高分子鎖中にカルボニルクロリドまたは酸無水物などの活性基を生成させておき、これにフタロシアニン誘導体を反応させてもよい。この反応においても上記の反応促進剤を加えるのが好ましい。この場合、フタロシアニン誘導体またはそれを含む消臭性組成物の量は全体に対して0.5~5重量%の範囲である。

【0072】さらに、担体高分子物質と該フタロシアニン誘導体とを架橋剤を用いて互いに結合してもよい。架橋剤としては、ホルムアルデヒド（ホルマリン）、グルタルアルデヒド、エピクロロヒドリン、O,O'-ジグリシジルエチレングリコール、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどが挙げられる。反応は“One-pot”（例：ホルマリンやグルタルアルデヒドによる場合）または段階的（例：グリシジル基またはイソシアネート基をもつ架橋剤の場合）に行うことができる。

【0073】このようにして得られたフタロシアニン誘導体を担持した高分子は、悪臭規制物質である硫化水素やメルカプタン類などの酸性臭気に対してのみならずアンモニア、トリエチルアミンなどの塩基性臭気に対しても優れた消臭能を有し、単独でまた、他の消臭剤と組み合わせて優れた消臭作用を示す。

【0074】つぎに、本発明のフタロシアニン誘導体および水難溶性金属水酸化物を含有する消臭性成形体としては、特にフタロシアニン誘導体含有ポリウレタンフォーム-金属水酸化物の複合物が好ましい。

【0075】かかる成形体を製造するには、ジオール類

ないしポリオール類、ジ-ないしポリイソシアネート類および鎖延長剤であるジアミン類、イソシアネート縮合触媒ないし発泡触媒などを、これ自体公知の方法により反応させてポリウレタンフォームを製造する際に、式[1]フタロシアニン誘導体および金属水酸化物を添加して反応させる。

【0076】反応は上記各反応試薬を室温で混合するだけで充分に進行するが、通常反応を完結させ生成した樹脂を硬化させるため反応の後期において約50~80℃に暫時加熱するのがよい。

【0077】添加した金属水酸化物は、一部は得られた樹脂の空泡内にとじこめられて、また残りは樹脂の構造を成す官能基と配位結合で結合して存在しているものと考えられるが、反応時の添加量は、ポリウレタンフォームの形成を阻害しない限り特に制限はない。反応後、生成したポリウレタンフォームを水洗あるいは希アルカリまたは希酸で洗浄して過剰の試薬、残存触媒、オリゴマーなどを可及的に除いた後、適宜乾燥して目的物を得る。

【0078】かくして得られたフタロシアニン誘導体含有ウレタンフォーム-金属水酸化物複合体は、悪臭規制物質である硫化水素のみならずメルカプタン類に対しても通常の大気条件下で脱臭能を有し、単独でまた、他の脱臭剤と組み合わせて脱臭材として用いることができる。

【0079】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0080】【実施例1】鉄-フタロシアニン-テトラカルボキサミド2.0gと1,6-ヘキサメチレンジアミン4.0gをよく混ぜ、155~160℃の油浴中で1.5時間加熱還流した。不溶物を水、ついでメタノールで洗浄しつつ濾取して、2.02gの粗生成物を得た。この生成物を1N塩酸7mlおよび水200mlからなる溶液に加えてかきまぜた。ついで遠心分離して上澄みを採り、沈殿を100mlの水とかきまぜ、再び遠心分離して上澄みを集めた。両上澄みを合わせ、1N水酸化カリウム水溶液約19mlを加えて強アルカリ性とし、沈殿を濾取し、メタノールで洗浄後乾燥して1.35gの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミドを黒色粉末として得た。

【0081】このもの100mgを40mlの1N塩酸に加え、60℃に加温して溶かし、濾過後1N水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性とし、生成した沈殿を遠心分離により水洗後集め、メタノールに懸濁して濾取し、さらにメタノールで洗浄後50℃で8時間乾燥し、71.53mgの精製品を黒色粉末として得た。

【0082】

元素分析値 (C₆₀H₇₂N₁₆O₄Fe·4.5H₂Oとして)
計算値：C, 59.15；H, 6.70；N, 18.40

13

実測値: C, 58.94; H, 6.40; N, 17.79

紫外吸収スペクトル (λ (nm), ($\log \epsilon$)): 690.0(sh), (4.07); 649.2, (4.13); 329.2, (4.37)

赤外吸収スペクトル (cm^{-1}): ca. 3400, 2934, 2860, 1651-1620, 1543, 1377, 1325, 1156, 1102, 748, 611, 540, 480, 447, 412.

【0083】【実施例2】実施例1と同様にして、ただし1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに、*m*-キシリレンジアミン4.0gを用いて反応を行った。反応液を実施例1と同様に処理して3.60gの粗生成物を得た。これをまず1N塩酸12mlを水150mlに加えた液で抽出し、遠心分離にて上澄みを採り、沈殿を再び1N塩酸4mlを100mlの水に加えた液で抽出し、同様に上澄みを採取した。両上澄みを合わせ、1N水酸化カリウム水溶液で強アルカリ性とし、沈殿を遠心分離で集め、メタノールで洗浄しつつ濾取し、乾燥して、2.35gの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-3-アミノメチルベンジル)カルボキサミドを濃緑黒色固体として得た。

【0084】紫外吸収スペクトル (λ (nm)): 698.8 (sh), 642.8, 564.4, 332.8, 320.4, 284.0.

【0085】赤外吸収スペクトル (cm^{-1}): ca. 3340, 2930, 2860, 1638, 1580, 1548, 1516, 1380, 1324, 1300, 1156, 1106, 748, 700, 636, 620, 538, 499, 476, 443, 416, 406.

【0086】【実施例3】実施例1と同様にして、ただし1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに、3-アミノプロパノール4.0gを用いて反応を行った。反応液を実施例1と同様に処理して2.80gの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-3-アミノプロピル)カルボキサミドを緑黒色固体として得た。

【0087】【実施例4】実施例1と同様にして、ただし1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに、1,10-デカメチレンジアミン9.28gを用いて反応を行った。反応液を実施例1と同様に処理して1.2gの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-10-アミノデシル)カルボキサミドを緑色固体として得た。

【0088】【実施例5】実施例1と同様にして、ただし1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン9.82gを用いて反応を行った。反応液を実施例1と同様に処理して1.22gの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-4-(4-アミノシクロヘキシルメチル)シクロヘキシル)カルボキサミドを緑黒色固体として得た。

【0089】【実施例6】実施例1と同様にして、ただし1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに、トリエチレントラミン7.8gを用いて反応を行った。反応液を実施例1と同様に処理して1.24gの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-8-アミノ-3,6-ジアザオクテル)カルボキサミドを紫黒色固体として得た。

14

【0090】【実施例7】銅-フタロシアニン-テトラカルボキサミド2.0gとヘキサメチレンジアミン6.3gとを実施例1と同様に反応した。反応液を水で処理して不溶物を濾取し、これを水、ついでメタノールで洗い、乾燥して1.56gの銅-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミドを紫黒色固体として得た。

【0091】【実施例8】実施例7と同様にして、ただしヘキサメチレンジアミンの代わりに、*m*-キシリレンジアミン7.35gを用いて反応した。生成物を水で処理し、不溶物を水、ついでメタノールで洗った後、乾燥して2.56gの銅-フタロシアニン-テトラ(N-3-アミノメチルベンジル)カルボキサミドを紫黒色固体として得た。

【0092】【実施例9】トリメリット酸無水物3.2g、無水フタル酸7.4g、無水塩化第2鉄6.5g、尿素40g、モリブデン酸アンモニウム1.64gを混合し、200mlのニトロベンゼンを加えて約165℃の油浴中で3時間加熱還流した。放冷後、ニトロベンゼン層を傾斜して除き、残留物をメタノール約200mlで洗って不溶物を濾取した。得られた不溶物に5%塩酸150mlを加えて一夜室温で掻き混ぜた後濾取し、さらに5%塩酸(50mlずつ2回)、ついで水洗後、乾燥して、9.26gの粗製鉄-フタロシアニン-モノカルボキサミドを黒色固体として得た。得られた生成物2gをヘキサメチレンジアミン4gと約165℃に2時間加熱し、水、ついでメタノールで洗った後乾燥して2.17gの濃緑色固体を得た。これを1N塩酸7mlおよび水150mlと掻き混ぜ、遠心分離にかけて上澄を集めた。沈殿には再び1N塩酸4mlと水100mlとを加えて掻き混ぜ、遠心分離して上澄を集めた。この操作をもう一度繰り返した後、上澄を合わせ、濾紙を通して濾過し、1N水酸化カリウム水溶液約20mlを加えて強アルカリ性とし、生成した沈殿を濾取し、洗液がほぼ中性近くになるまで水洗した後メタノールで洗い、乾燥して0.96gの鉄-フタロシアニン-モノ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミドを黒色粉末として得た。

【0093】【実施例10】実施例9で中間体として得た粗製の鉄-フタロシアニン-モノカルボキサミド2gと*m*-キシリレンジアミン4gとを混ぜ、約160℃にて2時間加熱した。生成物を水-メタノール中で碎いた後濾取し、水ついでメタノールで洗い、乾燥して3.55gの緑色粉末を得た。得られた生成物を実施例9と同様にまず1N塩酸7mlと水150ml、ついで1N塩酸5mlと水100mlで処理し、遠心分離して上澄を集め、1N水酸化カリウム水溶液でアルカリ性とした。生成した沈殿を濾取し、乾燥して2.18gの鉄-フタロシアニン-モノ(N-3-アミノメチルベンジル)カルボキサミドを得た。

【0094】【実施例11】トリメリット酸無水物9.

15

6 g、無水フタル酸7.4 g、尿素60 g、無水塩化第二鉄9.75 g、モリブデン酸アンモニウム2.46 gを混ぜ合わせ、ニトロベンゼン300 ml中、約160℃の油浴を用いて3時間加熱した。放冷後、ニトロベンゼン層を傾斜して除き、残留物をメタノールで洗ってほぐし、不溶物を濾取した。これを5%塩酸各150 ml、50 mlおよび50 ml、ついで水で洗った後乾燥して18.41 gの粗製鉄-フタロシアニン-ジカルボキサミドを黒色固体として得た。得られた固体2 gをヘキサメチレンジアミン4 gと約160℃の油浴中1.5時間加熱還流し、生成物を水、ついでメタノールで洗い、不溶物を集め、乾燥して2.02 gの青緑色固体を得た。ついで、この固体を1 N塩酸7 mlと水200 ml、ついで1 N塩酸7 mlと水100 mlで抽出し、抽出液を合わせ、1 N水酸化カリウム水溶液約20 mlでアルカリ性として生成した沈澱を濾取し、水、ついでメタノールで洗浄後乾燥して1.35 gの鉄-フタロシアニン-ビス(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミドを黒色粉末として得た。

【0095】【実施例12】実施例11で中間体として得られた粗製の鉄-フタロシアニン-ジカルボキサミド2.0 gをm-キシリレンジアミン4 gと約160℃の油浴中に2時間加熱し、放冷後、水およびメタノールを加えてほぐし、不溶物を集め3.60 gの緑色粉末を得た。ついでこの粉末を1 N塩酸12 mlと水150 ml、ついで1 N塩酸4 mlと水100 mlで抽出した。抽出液を合わせて1 N水酸化カリウム水溶液でアルカリ性とし、生成した沈澱を濾取した。得られた沈澱を水、ついでメタノールで洗った後、乾燥して2.35 gの鉄-フタロシアニン-ビス(N-3-アミノメチルベンジ 30

ル)カルボキサミドを黒色粉末として得た。

【0096】【実施例13】実施例11で得た粗製の鉄-フタロシアニン-ジカルボキサミド1.0 gをジエチレントリアミン2.0 gと共に約160℃の油浴中で1.5時間加熱した。ついで、反応生成物から減圧下に揮発性成分を溜去し、残留物を1 N塩酸4 mlと水50 mlで処理して可溶分を集めた。この可溶分を1 N水酸化ナトリウム水溶液にてアルカリ性として生成した沈澱を濾取し、水洗後乾燥して650 mgの鉄-フタロシアニン-ビス(N-(5-アミノ-3-アザベンチル)カル 40

ボキサミドを得た。

【0097】【実施例14】鉄-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミド50 mgを10 mlの酢酸および20 mlの水の混合液にやや加温して溶かした。この溶液にキトサン250 mgを加えて溶解させた。これにグルタルアルデヒドの25%水溶液88 μ lを3 mlの水で薄めて加え、室温で一晩、ついで約80℃で2時間かきまぜた。放冷後、反応液を200 mlの水で薄め、500 mlの1 N水酸化ナトリウム水溶液中へ注いだ。得られた緑色の溶液に酢酸を加 50

16

え、pHを8~9とするとゲル状の沈澱が析出した。これをふるいで濾取し、水、ついでメタノールで洗った後、凍結乾燥して210 mgの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミドを保持させたキトサンの乾燥ゲルを得た。

【0098】【実施例15】ポリアクリル酸ナトリウム1.0 gを無水酢酸20 gと共に約110℃にて2時間加熱した。ついで、減圧下に揮発分を除いたのち残留物にピリジン10 mlを加えた。これに鉄-フタロシアニン-テトラ(N-3-アミノメチルベンジル)カルボキサミド82 mgを5 mlのピリジンに溶かした液を加え、さらに4-ジメチルアミノピリジン50 mgを少量のピリジンに溶かして加えた。室温で20分掻き混ぜた後、約90℃の油浴中で1時間加熱した。減圧下にピリジンを溜去し、得られた緑色の粒状物を約100 mlの水とともにセロファンチューブに移し、流水中に24時間透析した。ついで、得られた緑色の粘稠液(約135 ml)を硫酸銅5水和物3.1 gを水100 mlに溶かした液中に注いだ。生成したゲル状物をふるいで濾取し、水洗後凍結乾燥して760 mgの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-3-アミノベンジル)カルボキサミド担持ポリアクリル酸の銅イオンによる固定化物を緑青色の短繊維状物として得た。

【0099】【実施例16】アルギン酸ナトリウム1.0 gをトルエン10 ml中に懸濁し、これにチオニルクロリド0.77 mlおよびピリジン3滴を添加して1時間還流下に加熱した。溶媒層を傾斜して除き、残留物をトルエンで洗った後、これに鉄-フタロシアニン-モノ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミド45 mgをピリジン10 mlに懸濁して加え、さらに4-ジメチルアミノピリジン50 mgを加えて80℃に1.5時間加熱した。反応液を減圧下に乾固し、残留物に水100 mlを加えて溶かし、得られた粘稠液を実施例15と同様にして硫酸銅水溶液で処理した。得られた沈澱を濾取、水洗後凍結乾燥して830 mgの鉄-フタロシアニン-モノ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミド担持アルギン酸の銅イオンによる固定化物を暗緑青色の繊維状物として得た。

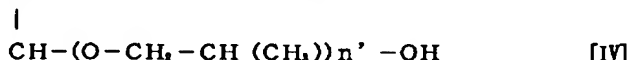
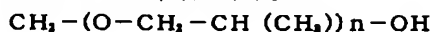
【0100】【実施例17】実施例16と同様にして、ただし鉄-フタロシアニン-モノ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミドの代わりに鉄-フタロシアニン-モノ(N-5-アミノ-3-アザベンチル)カルボキサミド80 mgを用いて反応した。得られた生成物を実施例16と同様に処理して、1.04 gの鉄-フタロシアニン-モノ(N-5-アミノ-3-アザベンチル)カルボキサミド担持アルギン酸の銅イオンによる固定化物を暗青色繊維状物として得た。

【0101】【実施例18】鉄-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミド11 mgを5 mlの酢酸と2.5 mlの水にやや加温して溶か

17

し、さらに水を加えて全量を20mlとした。この液に湿潤ポリアクリロニトリル/ポリアクリル酸共重合体繊維1.0g(乾燥重量:0.272g)を浸漬したところ該繊維はあい色に染まり、上清液は殆ど無色となった。繊維を取り出し水洗後減圧下に乾燥して277.2mgの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミド担持ポリアクリロニトリル/ポリアクリル酸繊維を得た。

【0102】【実施例19】実施例18と同様にしてポリアクリロニトリル/ポリアクリル酸繊維に鉄-フタロシ



20g、銅-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミド163mg、水酸化アルミニウム(水沢化学製)125mg、シリコンオイル、0.2g、トリエチレンジアミン水和物(以下TEDと略記する)、0.92gおよびオクタン酸スズ、3~5滴を仕込み混合した。これに室温でトリレンジイソシアネート(以下TDIと略記する)11.5gを添加して激しくかきまぜた。発泡が一段落するまで室温に放置し、ついで80℃に10分間加温して硬化させた。生成物を水洗した後真空乾燥して消臭性ウレタンフォームを得た。

【0104】【実施例21】実施例20と同様にして、ただし鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸の代わりに鉄-フタロシアニン-テトラ(N-3-ヒドロキシプロピル)カルボキサミド163mgを用いて反応させ、消臭性ウレタンフォームを得た。

【0105】【実施例22】実施例20と同様にして、ただし鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸の代わりに鉄-フタロシアニン-テトラ(N-3,6-ジアザヘキシル)カルボキサミド163mgを用いて反応させ、消臭性ウレタンフォームを得た。

【0106】【実施例23】実施例20と同様にして、ただし鉄-フタロシアニン-テトラカルボン酸の代わりに鉄-フタロシアニン-テトラ(N-(4-(4-アミノシクロヘキシルメチル)シクロヘキシル)カルボキサミド163mgを用いて反応させ、消臭性ウレタンフォームを得た。

【0107】【実施例24】鉄-フタロシアニン-テ

18

*ミドを含浸させほとんど無色になった液に1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩50mgと4-ジメチルアミノピリジン30mgを加えた。一夜室温でかきまぜた後、実施例18と同様に処理して274.2mgの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボジイミド担持ポリアクリロニトリル/ポリアクリル酸繊維を得た。

【0103】【実施例20】約500ml容の紙コップ内に、下式IVに示すポリエーテルポリオール(アクトコ

ル79-56;武田薬品工業(株)製):
ラカルボキサミド2.0gと1,6-ヘキサメチレンジアミン6.26gをよく混ぜ、155~160℃の油浴中で1時間加熱還流した。得られた緑色液に水200mlを加え、生成した沈澱を濾取した。沈澱を水で十分に洗った後、遠心分離により不溶物を集め、減圧下に水を除き、減圧下に乾燥して鉄-フタロシアニン-テトラ(N-6-アミノヘキシル)カルボキサミド2.32gを濃緑色固体として得た。

【0108】【実施例25】実施例24と同様にして、ただし1,6-ヘキサメチレンジアミンの代わりに、m-キシリレンジアミン7.35gを用いて反応を行った。反応液を実施例24と同様に処理して3.06gの鉄-フタロシアニン-テトラ(N-3-アミノメチルペンジル)カルボキサミドを緑色固体として得た。

【0109】

【発明の効果】本発明の新規フタロシアニン誘導体は各種の高分子物質に容易に担持または保持することができる。したがって、フタロシアニン誘導体自身の酸化触媒能により、硫化水素、メルカプタン類などの酸性(硫黄系)臭気の消臭が行われると共に、アンモニアなどの塩基性臭気に対しても実用的な消臭能を示す。また、本発明の消臭性組成物および消臭性成形物は通常の大気雰囲気程度の湿潤状態でも優れた消臭活性を有し、従来のフタロシアニン誘導体含有消臭性ウレタンフォームなどに比べ、大幅に消臭活性の向上した消臭性成形物を提供する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.